ÉTUDE PHARMACOLOGIQUE

N° 467

DES

SELS DE MERCURE

SYNTHÈSE

Présentée à l'École supérieure de Pharmacie de Montpellier

Le 28 Novembre 1889

PAR

Victorin GRASSET

Né à Narbonne, le 14 Décembre 1864

EX-INTERNE DES HOPITAUX DE MARSEILLE *(Concours Janvier 1888)*

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1re Classe

MONTPELLIER

IMPRIMERIE GUSTAVE FIRMIN ET MONTANE

3, Place de la Mairie, 3

—

M DCCC LXXXIX

École Supérieure de Pharmacie de Montpellier

Professeurs

MM.

J.-E. DIACON (I. P. ✿), DIRECTEUR	*Chimie générale.*
F. JEANJEAN (I. P. ✿)	Chimie analytique et Toxicologie.
L. SOUBEIRAN ✻✻✻✻	*Pharmacie.*
COURCHET (A. ✿)	Histoire naturelle des médicaments Botanique.
N.	*Physique.*

Cours complémentaires et auxiliaires

MM.

MASSOL, chargé du cours	*Minéralogie et Hydrologie.*
GAY, chargé du cours	*Matière médicale.*
ASTRE, chargé du cours	*Chimie minérale.*
GAY, Agrégé	*Pharmacie galénique.*

Agrégés

MM. G. MASSOL (A. ✿).
F. GAY (A. ✿).
N...

Secrétaire H. GOT (I. P. ✿).
Secrétaire honoraire : F.-J. BLAISE (I. P. ✿).

NOTA. — L'École de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les Candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MA GRAND'MÈRE

A MON PÈRE, A MA MÈRE

A MA CHÈRE SŒUR

A TOUS MES PARENTS

V. GRASSET.

A MES EXCELLENTS AMIS

MM. ISOLA ET GRIOLET

A MES MAITRES

A MES AMIS

V. GRASSET.

INTRODUCTION

Le nombre des préparations mercurielles et l'importance que leur donnent leurs propriétés toxiques et parasiticides ont attiré notre attention. Il nous a semblé qu'il n'était pas sans intérêt pour le pharmacien d'étudier ces médicaments d'un usage si fréquent et dont les applications augmentent tous les jours. Sans avoir la prétention d'apporter des éléments nouveaux à l'étude des composés du mercure, nous avons tâché de réunir les différentes formes sous lesquelles ils sont appliqués en donnant les propriétés qui s'attachent à chacune d'elles. Nous prions nos Juges d'accorder toute leur indulgence à notre modeste travail. Pour nous, il a l'avantage de nous permettre de remercier publiquement nos Professeurs de l'École de Marseille, pour la sollicitude qu'ils nous ont montrée au courant de nos études, et MM. les Professeurs de l'École de Montpellier, pour le bienveillant accueil que nous avons trouvé auprès d'eux.

L'étude que nous nous sommes proposé exigeait un aperçu sur le mercure métallique ; nous avons ensuite étudié les sels de mercure, dans l'ordre chimique des corps qui s'unissent à

lui pour les former. Nous étudions d'abord les combinaisons du mercure avec les corps simples, puis les sels à acides minéraux, et en dernier lieu les composés organiques. Nous donnons ensuite la toxicologie du mercure et nous terminons par les caractères généraux des sels de mercure.

ÉTUDE PHARMACOLOGIQUE

DES

SELS DE MERCURE

HISTORIQUE

Le mercure était connu des Grecs et des Romains, qui, frappés de son aspect brillant et de son état fluide, l'avaient appelé vif-argent ou hydrargyre (du grec ὕδωρ ἄργυρος). On le retirait d'Espagne par des procédés qu'ont décrit Pline, Dioscoride et Vitruve. Ces procédés très imparfaits exposaient les ouvriers à une intoxication rapide; aussi fut-il connu d'abord comme toxique, et les médecins arabes, qui l'employèrent les premiers comme médicament, ne l'administraient qu'à l'extérieur en pommades. On ne s'en servait jusqu'à cette époque que pour retirer les métaux précieux des tissus brochés d'or ou d'argent.

C'est Jean de Vigo, au XVI[e] siècle, qui l'administra pour la première fois à l'intérieur. Depuis, les alchimistes en avaient fait la panacée universelle et dans leurs recherches sur la transmutation des métaux ils avaient obtenu la plupart de ses for-

mes chimiques. Ils connaissaient le précipité *per se* (oxyde mercurique rouge), le turbith minéral (sulfate basique), et le sublimé corrosif.

Métallurgie. — Le mercure se trouve dans la nature à l'état de cinabre ou sulfure de mercure. Il existe quelquefois à l'état métallique en globules provenant probablement de la décomposition du cinabre au milieu duquel on le trouve. On le rencontre encore, mais rarement, à l'état de protochlorure, d'amalgame, ou de séléniure.

Son principal minerai, fréquemment mêlé d'un peu de pyrites cuivreuses, est le cinabre. Les mines les plus considérables sont à Idria en Illyrie, dans le duché des Deux-Ponts en Bavière, à Almaden en Espagne, à New-Almaden en Californie, au Pérou, au Mexique, en Chine et au Japon.

Essai d'un minerai. — Pour se rendre compte de la richesse d'un minerai, on en distille un échantillon, quand le mercure s'y trouve à l'état natif. Quand on a à essayer le cinabre, on peut employer plusieurs procédés. Celui qui nous a paru le plus simple consiste à dissoudre un échantillon de minerai dans une solution de sulfure de baryum à 50 pour 1000 ; cette solution a la propriété de s'emparer de tout le sulfure de mercure et de le laisser déposer à l'état de sulfure noir, quand on la traite par l'acide chlorhydrique. On dose le mercure à l'état de sulfure ou bien on le distille en présence du fer et on obtient tout le mercure contenu dans le minerai.

Extraction. — On l'extrait par le grillage : au contact de l'oxygène de l'air et sous l'action de la chaleur, le sulfure donne du mercure qui distille et de l'acide sulfureux qui se dégage. Ce procédé est appliqué à Almaden et à Idria, avec des différences seulement dans la forme des condensateurs. A

Almaden, les vapeurs mercurielles se condensent dans une séries d'aludels, allonges en terre cuite emboîtées les unes dans les autres. A Idria, la condensation se fait dans une série de chambres communiquant entre elles alternativement par la partie supérieure et par la partie inférieure. Dans le duché des Deux-Ponts, où le minerai se trouve mélangé de calcaires, le mode d'extraction diffère. On chauffe le minerai mélangé de chaux dans des cornues de terre communiquant avec des récipients remplis d'eau aux deux tiers, où le mercure se condense. Sous l'influence de la chaleur, la chaux s'unit au soufre et met le mercure en liberté.

$$4\ HgS + 4\ CaO = 3\ CaS + SO^4Ca + 4\ Hg.$$

Le mercure, au sortir des mines, contient toujours une petite quantité de métaux étrangers (plomb, cuivre, zinc, étain). Quand il est pur, il se divise, en le versant sur une surface plane, en gouttelettes parfaitement sphériques, brillantes et très mobiles. Dans le cas contraire, les globules sont ternes et s'allongent en une pointe effilée quand on les agite ; ils laissent une trace grisâtre sur le papier. Un moyen plus sûr pour vérifier la pureté du mercure consiste à le dissoudre dans de l'acide azotique et à rechercher dans cette solution les métaux étrangers par les méthodes analytiques ordinaires.

On peut le purifier par la distillation; mais il peut encore entraîner des impuretés. Le Codex dit de traiter le mercure par une petite quantité d'acide azotique en agitant de temps en temps pendant vingt-quatre heures. Il se forme d'abord de l'azotate mercureux d'où le mercure est déplacé par les métaux étrangers ; on lave à grande eau et l'on fait sécher.

Un moyen plus rapide, et qui n'est qu'une modification de celui du Codex, a été indiqué par M. Vincenzo Riatti. Dans une capsule en porcelaine on prépare du nitrate de

mercure en ayant soin d'étendre le sel sur les parois de la capsule. On ajoute le mercure à purifier et on chauffe ; les molécules de mercure subissent, sous l'action de la chaleur, un mouvement vertical régulier, et viennent toutes successivement en contact avec le nitrate. On peut ainsi purifier complètement 100 gr. de mercure en 20 minutes.

Propriétés physiques.— Le mercure est le seul métal liquide à la température ordinaire. Il est opaque, blanc, doué d'un grand éclat; sa surface forme miroir ; il n'adhère pas aux corps avec lesquels il est en contact, sauf dans le cas où ces corps peuvent s'amalgamer (cuivre, or, argent, étain, etc.). Cette propriété explique pourquoi, dans les vases qui le renferment, dans les tubes de verre, la surface du mercure a la forme d'un ménisque convexe sur les bords ; c'est pour la même raison qu'il forme des gouttelettes sphériques, à moins qu'il ne soit pas pur. Quand il contient seulement un quatre-millième de plomb, il mouille le verre et sa surface est plane.

On peut le diviser, par l'agitation, en gouttelettes excessivement fines; il paraît alors gris terne. On facilite cette division en triturant le mercure avec des corps étrangers ; par exemple avec l'axonge, on obtient les onguents mercuriels; avec le chlorure de calcium, le mercure se divise en petits globules qui ne se réunissent ensuite que difficilement. Le mercure obtenu par la réduction de ses sels est une poudre noire qui ne se réunit en globules que par une ébullition prolongée dans l'acide chlorhydrique.

A 0°, il a une densité de 13,596 ; si on abaisse la température, il se solidifie à —40° sous forme de cristaux octaédriques, et il éprouve une contraction, puisque sa densité devient alors égale à 14,391.

A l'état solide, il est blanc, aussi malléable et aussi tenace que le plomb; on a pu en frapper des médailles.

Le mercure entre en ébullition vers 350° à 360° ; sa densité de vapeur est 6,976. Sa tension de vapeur est, suivant Regnault, $0^{mm},020$ à 0°, $0^{mm},745$ à 100°, et $797^{mm},74$ à 360°. Ce métal émet des vapeurs à toute température ; Faraday avait montré l'existence de ces vapeurs à la température ordinaire : en exposant une feuille d'or au-dessus de la surface du mercure, on la voit blanchir par suite de son amalgamation. Depuis en se servant de réactions plus sensibles, au moyen de l'azotate d'argent ammoniacal, des sels d'or, de platine ou d'iridium, qui sont réduits par les vapeurs mercurielles, M. Merget a montré que le mercure émet des vapeurs même à l'état solide. Aussi, dans les ateliers où l'on emploie du mercure, l'atmosphère est constamment saturée par des vapeurs mercurielles. Nous verrons plus loin les moyens proposés pour annuler ces vapeurs.

Le mercure est très dilatable par la chaleur ; c'est ce qui lui a fait donner la préférence pour la construction des thermomètres. De tous les métaux, c'est celui qui conduit le moins bien la chaleur et l'électricité.

Le mercure est insoluble dans l'eau; cependant si on l'agite et qu'on le fasse bouillir avec ce liquide pendant quelques heures, on obtient une eau dans laquelle les réactifs rendent sensible la présence du mercure. C'est l'eau mercurielle des pharmacies ; on admet que le mercure s'y trouve à l'état métallique très divisé. L'eau ordinaire retient une plus grande quantité de mercure, probablement parce que les chlorures qu'elle contient se combinent au métal et donnent des sels solubles.

D'après divers auteurs, le mercure pur ne s'altère pas à l'air, à la température ordinaire. S'il est impur, il se recouvre d'une pellicule grisâtre adhérente au verre et qui est un mélange d'oxyde et de mercure métallique. De récentes expériences de Berthelot ont démontré que le mercure pur, soit qu'il offre une grande surface au contact de l'air, soit même dans un flacon

bouché, se couvre à la température ordinaire d'une couche d'oxyde qui se reproduit quand on l'enlève ; cet oxyde, traité par l'acide chlorhydrique, donne du calomel Hg^2Cl^2.

Suivant Amagat, le mercure n'est pas attaqué à froid par l'oxygène absolument sec. Chauffé, vers 350°, en présence de l'air ou de l'oxygène, le mercure se transforme lentement en oxyde rouge (précipité *per se*). Une solution de permanganate de potassium oxyde le mercure ; à froid, il se produit de l'oxyde mercureux ; à chaud, on obtient l'oxyde mercurique.

Le mercure ne décompose l'eau à aucune température.

Le soufre attaque le mercure à froid par la trituration ; il absorbe les vapeurs mercurielles en donnant d'abord une poudre noire, sulfure noir, qui par la sublimation donne de beaux cristaux rouges (cinabre artificiel).

Le soufre a été recommandé comme préservatif des vapeurs mercurielles (von Schrœter). Merget propose le chlore ou le chlorure de chaux du commerce, qui forment un chlorure. Meyer donne la préférence à l'ammoniaque, qui absorbe les vapeurs mercurielles et en même temps atténue les accidents déjà produits par la respiration de ces vapeurs.

Le chlore, le brome, l'iode, attaquent le mercure à froid, et, suivant que le métal ou le métalloïde sont en excès, le produit obtenu est un sel mercureux ou mercurique.

L'acide azotique froid produit de l'azotate mercureux ; concentré et chaud, il donne de l'azotate mercurique avec dégagement de bioxyde d'azote dans les deux cas.

L'acide sulfurique étendu et froid n'a pas d'action sur le mercure ; mais, concentré et chaud, il le dissout en formant du sulfate de mercure et de l'acide sulfureux.

L'acide chlorhydrique ne l'attaque pas à froid, mais il est décomposé lentement à partir de 350°, et en présence de l'air il se forme de l'eau et du chlorure de mercure.

Le mercure réduit un grand nombre de dissolutions salines ;

nous avons vu qu'il est oxydé par le permanganate de potassium. Les sels des métaux précieux sont réduits par suite de l'amalgamation du métal ; avec l'azotate d'argent on obtient un amalgame cristallisé (arbre de Diane), de même avec l'or. Nous avons vu que ces sels servent à déceler la présence des vapeurs mercurielles dans une atmosphère.

Le mercure décompose de la même façon l'acide osmique en s'alliant en partie à l'osmium ; dans ce cas le mercure mouille le verre.

Pharmacologie. — Le mercure métallique est employé en médecine dans le traitement des affections syphilitiques, soit à l'intérieur, soit en frictions sous forme de pommade. On l'utilise aussi comme vermifuge et parasiticide. Pris en grande quantité le mercure est généralement inoffensif, tandis qu'à faible dose il produit facilement des accidents ; cela tient probablement à ce que dans le premier cas il est rapidement évacué. On ne connaît pas bien le mode d'action thérapeutique du mercure. Guibourt croit que son activité est due à son oxydation ; Donovan, Berensprunck et Mialhe l'attribuent à la formation de composés chloromercuriques au contact des liquides de l'économie ; enfin Rabuteau prétend qu'il est absorbé à l'état métallique et agit par ses vapeurs.

Les préparations pharmaceutiques où il entre sont fort nombreuses ; nous citerons :

L'eau mercurielle dont nous avons déjà parlé, qui n'est plus usitée ;

Le mercure saccharin, les tablettes mercurielles, le mercure gommeux de Plenck :

Mercure 1, gomme arabique 3, sp. diacode 4.

Les pilules de Plenck, les pilules bleues, les pilules mercu-

rielles purgatives de Belloste, les pilules de Sédillot, les pilules de Lagneau ;

L'onguent mercuriel double ou onguent napolitain obtenu en triturant jusqu'à extinction le mercure dans l'axonge en parties égales. On a proposé plusieurs moyens pour essayer cette pommade ; on traite ordinairement une quantité donnée par l'éther qui enlève le corps gras et laisse le mercure métallique ;

La pommade mercurielle simple, ou onguent gris, qui contient 1/8^{me} de son poids de mercure ; le cérat mercuriel préparé en mélangeant l'onguent mercuriel double avec du cérat sans eau ; le liniment mercuriel ammoniacal, l'emplâtre Vigo, l'emplâtre résolutif ou des quatre fondants.

SELS DE MERCURE

Le mercure forme avec les agents chimiques deux sortes de sels : dans les uns, son atome entre comme élément diatomique ; dans les autres, deux atomes se condensent pour former un radical Hg^2 encore diatomique. Les premiers sont les sels mercuriques ou au maximum ; les seconds sont appelés sels mercureux ou au minimum.

Chlorures de mercure

On utilise en pharmacie deux combinaisons du chlore avec le mercure : le protochlorure Hg^2Cl^2 ou chlorure mercureux, et le bichlorure ou chlorure mercurique $HgCl^2$.

PROTOCHLORURE

Le protochlorure de mercure est employé en pharmacie sous le nom de calomel, mercure doux, et précipité blanc. Le calomel a été mentionné pour la première fois par Béguin en 1608, et un peu plus tard par Osward Croll. Il peut se former dans de nombreuses réactions :

1° Par l'action du chlore sur le mercure en excès ;

2° Par l'action de l'acide chlorhydrique sur le mercure sous l'influence de l'étincelle électrique ;

3° Par l'action du mercure sur le chlorure ferrique ;

4° Par l'action de l'acide chlorhydrique ou d'un chlorure sur un sel mercureux ;

5° Quand on réduit le chlorure mercurique par le mercure ou un agent réducteur.

Préparation. — Le calomel est le protochlorure obtenu par voie sèche. On triture dans un mortier, avec un peu d'eau, un mélange de :

Chlorure mercurique	400
Mercure	300

jusqu'à disparition complète du métal ; on sèche à l'étuve et on introduit dans un matras à fond plat que l'on remplit à moitié. On chauffe avec ménagement au bain de sable ; le calomel se sublime et cristallise à la partie supérieure du matras. (*Codex.*)

Cette réaction a lieu selon la formule :

$$HgCl^2 + Hg = Hg^2Cl^2$$

Le calomel s'obtient encore en chauffant au bain de sable dans des matras à fond plat un mélange de sulfate mercureux et de sel marin ; dans ce cas, la réaction est exprimée par

$$SO^4Hg^2 + 2NaCl = SO^4Na^2 + Hg^2Cl^2$$

Le sulfate mercureux peut contenir du sulfate mercurique et, dans ce cas, le calomel contiendrait du chlorure mercurique. Pour obvier à cet inconvénient, Planche propose de préparer le sulfate mercureux en éteignant du mercure dans le sulfate mercurique jusqu'à refus.

Ce dernier moyen nous paraît préférable, car le procédé du

Codex donne toujours un produit contenant du chlorure mercurique. Mais, dans les deux cas, on doit le bien laver, car le chlorure mercurique est toxique aux doses où l'on administre le calomel.

Nous citerons encore une réaction qui donne du calomel. On éteint complètement du mercure avec du sel marin, du sulfate ferrique et un peu d'eau, et on sublime après avoir séché le mélange; cette réaction est exprimée par

$$(SO^4)^3\,Fe^2 + 6\,NaCl + 2\,Hg = Hg^2\,Cl^2 + 3\,SO^4\,Na^2 + 2\,FeCl^2$$

Dans ces différentes préparations, le calomel se condense dans les parties supérieures du matras en masse cristalline. Ces cristaux porphyrisés étaient employés sous le nom de mercure doux, ou calomelas ; après avoir subi cinq ou six sublimations, il constituait la panacée mercurielle des anciennes pharmacopées ; il est complétement abandonné aujourd'hui et ne sert qu'à la préparation du calomel à la vapeur.

Pour obtenir le calomel à la vapeur, on chauffe le chlorure cristallisé, ou même directement le mélange qui lui donne naissance, dans des tubes en terre qui débouchent dans une chambre close de trois ou quatre mètres cubes de capacité. Les vapeurs de calomel se condensent dans l'air en une poudre impalpable. Il y a quelques précautions à prendre pour que l'opération marche bien. Le récipient ne doit pas être trop éloigné du fourneau, sans quoi le calomel se condenserait avant d'y arriver. Pour la même raison, le tube par où a lieu le dégagement des vapeurs ne doit pas dépasser la paroi interne du récipient. Ce dernier est abrité contre la chaleur par deux diaphragmes métalliques. On commence par porter au rouge la partie du tube la plus voisine du récipient, et peu à peu tout le tube.

Howard et Jewel, qui furent les premiers à préparer le calo-

mel à la vapeur, faisaient arriver dans le récipient un jet de vapeur d'eau pour diviser les vapeurs de calomel. Soubeiran a démontré que l'air suffisait à opérer cette division en recevant les vapeurs dans des récipients d'assez grande capacité pour qu'elles se condensent avant de toucher les parois.

Le calomel peut contenir de petites quantités de chlorure mercurique, qui est très vénéneux ; on doit le laver soigneusement à l'eau bouillante jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par l'hydrogène sulfuré.

Le chlorure mercureux, obtenu en précipitant un sel mercureux soluble par l'acide chlorhydrique ou un chlorure alcalin en solution, prend le nom de précipité blanc.

On prend pour le préparer :

Azotate mercureux cristallisé . . .	100
Acide chlorhydrique officinal . . .	50
Acide azotique dilué au $^1/_{10}$ . .	q. s.
Eau distillée	

On dissout les cristaux d'azotate mercureux dans l'acide azotique dilué au 1/10 et étendu de 4 fois son poids d'eau. On verse l'acide chlorhydrique dans cette solution ; il précipite du protochlorure de mercure ; on le lave par décantation avec de l'eau distillée tiède, on l'égoutte sur une toile et on sèche à l'étuve (Codex). La réaction est exprimée par la formule :

$$(AzO^3)^2\,Hg^2 + 2HCl = Hg^2Cl^2 + 2AzO^3H$$

Si on remplace l'acide chlorhydrique par un chlorure, il faut fortement aciduler les solutions par l'acide azotique, afin d'éviter la formation d'un azotate basique insoluble, que les lavages n'enlèveraient pas.

Le précipité blanc est plus divisé que le calomel ; aussi est-

il bien plus actif. Il n'est pas usité à l'intérieur, parce que l'on a prétendu qu'il renfermait des nitrates de mercure et de l'acide azotique. Ces impuretés n'existent que dans les produits mal préparés. Celui que l'on obtient par le procédé du Codex doit être parfaitement pur. Il n'est employé qu'en pommades, en injections, ou dans les collyres secs.

On a obtenu le précipité blanc en dissolvant le sublimé corrosif dans 20 parties d'eau froide et faisant passer un courant d'anhydride sulfureux. On fait ensuite bouillir pour éliminer le gaz sulfureux ; on filtre, on lave et on fait sécher le précipité qui s'est formé dans la réaction

$$2HgCl^2 + SO^2 + 2H^2O = SO^4H^2 + 2HCl + Hg^2Cl^2$$

Nous avons cité ce dernier procédé parce qu'il nous paraît de beaucoup inférieur à celui du Codex, car l'acide chlorhydrique, agissant sur le protochlorure formé, doit faire perdre une bonne partie du précipité quand on chauffe pour chasser l'acide sulfureux.

Propriétés.— Le calomel est une poudre blanche d'une densité égale à 7,14 ; il se volatilise sans fondre entre 420 et 500° ; sa vapeur est incolore, et par condensation produit des cristaux prismatiques à base carrée.

La lumière le décompose partiellement en chlorure mercurique et mercure, ce qui lui fait prendre une teinte grise et le rend dangereux ; aussi doit-on le conserver dans des vases opaques.

Il devient phosphorescent par le frottement.

Insoluble dans l'alcool, il se dissout dans 12,000 parties d'eau bouillante. Une ébullition prolongée le transforme partiellement en chlorure mercurique soluble et le résidu est formé de calomel mélangé de mercure. Guibourt attribue cette

réaction à l'oxygène dissous dans l'eau ; le résidu serait alors un oxychlorure mercurique.

En présence de l'acide chlorhydrique ou des chlorures alcalins, le calomel passe facilement à l'état de sel mercurique parce que le sublimé a une grande tendance à former des chlorures doubles. C'est en s'appuyant sur cette propriété que M. Mialhe explique l'action thérapeutique du calomel par sa transformation partielle en bichlorure et en chlorure double au contact des chlorures alcalins de l'économie. Rabuteau croit que le bichlorure est lui-même décomposé et que c'est au mercure métallique que le calomel doit son action sur l'organisme. La conséquence de cette transformation est d'interdire les aliments salés quand on administre du calomel.

L'acide cyanhydrique donne avec le calomel du mercure métallique, du cyanure de mercure et de l'acide chlorhydrique. On voit combien il serait dangereux de faire entrer le calomel dans des préparations à l'eau de laurier-cerise ou dans des émulsions d'amandes amères qui contiennent de l'acide cyanhydrique.

Les alcalis ne peuvent pas non plus être mélangés au calomel, car ils précipitent le mercure avec formation de chlorure mercurique.

Le chlore et l'eau régale transforment le calomel en chlorure mercurique ; l'iode, le brome et en général tous les oxydants transforment le calomel en sel mercurique.

Les agents réducteurs, acide sulfureux, chlorure stanneux et certains métaux comme le cuivre, lui enlèvent du chlore et donnent du mercure métallique.

L'acide azotique produit avec le calomel du chlorure et de l'azotate mercuriques avec dégagement de vapeurs nitreuses.

Falsifications. — Le calomel obtenu par voie sèche peut contenir du bichlorure de mercure, quand il a été mal lavé. La

fraude y mêle du sulfate de baryum, des sels calcaires, ou d'autres poudres blanches et pesantes.

On traite le calomel par l'eau bouillante ; s'il n'est pas pur, la liqueur filtrée donnera un précipité blanc par l'ammoniaque (chloroamidure de mercure), un précipité jaune par l'eau de chaux (oxyde jaune de mercure) et un précipité de sulfure noir par l'hydrogène sulfuré. Une petite quantité de calomel déposée sur une lame de fer bien décapée, et arrosée d'une goutte d'alcool ou d'éther produira une tache noire. Cette réaction est sensible même avec un calomel ne contenant que $\frac{1}{50000}$ de bichlorure. Pour les autres impuretés on volatilise le calomel ; s'il y a un résidu, on le soumet à l'analyse.

Pharmacologie. — Le calomel est très usité comme médicament vermifuge et purgatif, ainsi que dans le traitement des affections vénériennes et scrofuleuses.

Nous avons vu par ses propriétés chimiques qu'il ne doit être associé ni avec les chlorures alcalins, ni avec les alcalis libres, les astringents, l'eau de laurier-cerise, et les médicaments où entrent les amandes amères

MM. Vulpius et Jolly ont montré que le calomel, mélangé à du sucre de canne avec du bicarbonate de soude, ou à du sucre brut seul, qui contient de l'hydrate de chaux, se transforme en chlorure mercurique. Comme cette réaction ne se produit pas avec du sucre de lait, il est probable qu'elle est due à l'eau absorbée par le sucre de canne, qui est hygrométrique, tandis que le sucre de lait ne l'est pas. Quoi qu'il en soit, il est dangereux de mélanger à l'avance du calomel avec les substances alcalines.

Les principales préparations pharmaceutiques au calomel sont :

Les tablettes de calomel ou pastilles vermifuges contenant chacune 0 gr. 05 de calomel ; on les colore avec du carmin

afin d'éviter toute confusion avec d'autres tablettes qui ne sont pas dangereuses.

Les pilules mineures d'Hoffmann :

Calomel. . . .	1 gr.
Mie de pain. .	1
Eau.	q. s.

Faire 36 pilules.

Le chocolat purgatif :

Calomel.	2 gr.
Poudre de Jalap. .	3 —
Chocolat	31 —

On fait des pastilles contenant chacune 0 gr. 20 de calomel et 0 gr. 30 de poudre de Jalap.

Les biscuits vermifuges, préparés en incorporant 0 gr. 30 de calomel dans une quantité de pâte à biscuit.

Pour l'usage externe, on prépare un collyre sec au calomel, la poudre insecticide de Trousseau, la poudre de Godernaux, dont on ne connaît pas bien la composition ; pour Braconnot elle est uniquement constituée par le précipité blanc ; Planche et Chevreul y ont trouvé du mercure métallique ; on en a même préparé avec des sels d'antimoine et sans mercure.

La poudre mercurielle arsenicale de Dupuytren a été employée dans le traitement des dartres rongeantes. La pommade au calomel au $^1/_{10}$, qui peut être additionnée de camphre, 0 gr. 10 à 0 gr. 15 pour 10 gr. de pommade, enfin l'injection au calomel n'est qu'une suspension de calomel dans l'eau à l'aide de la gomme arabique.

BICHLORURE DE MERCURE

Le chlorure mercurique est un des sels de mercure les plus anciennement connus. D'après Geber, on le préparait au VIII[e] siècle par la distillation d'un mélange de mercure, de vitriol, d'alun calciné, de chlorure de sodium et de sel de nitre.

Il peut se produire : 1° par la combinaison directe du mercure avec un excès de chlore ;

2° Par la dissolution de l'oxyde mercurique dans l'acide chlorhydrique ;

3° Par la distillation des sels mercuriques avec des chlorures fixes ;

4° Enfin dans un grand nombre de circonstances il résulte du dédoublement du calomel.

Préparation. — On le prépare par la distillation d'un mélange de 5 parties de sulfate mercurique avec 5 parties de chlorure de sodium. On chauffe dans des matras de verre à fond plat, recouverts d'une petite capsule de grès, et sous une cheminée offrant un bon tirage, à cause de la toxicité des vapeurs de bichlorure de mercure qui rendent cette opération dangereuse. Il est important de bien conduire le feu ; au début on chauffe légèrement pour chasser l'humidité, puis on recouvre l'ouverture des matras et on élève la température pour volatiliser le bichlorure. A la fin de l'opération, on donne un coup de feu, mais en élevant et abaissant alternativement la température, afin de ne pas provoquer un dégagement considérable de vapeurs toxiques. Le sublimé éprouve ainsi un commencement de fusion et se prend en masse sur la partie supérieure du matras que l'on casse après refroidissement, pour enlever le produit.

Si le sulfate mercurique employé contenait du sulfate mercureux, le produit serait mélangé de chlorure mercureux ; on a proposé d'opérer dans une atmosphère d'acide chlorhydrique qui transformerait le protochlorure en bichlorure. On se sert pour cela d'un sulfate mercurique contenant un petit excès d'acide sulfurique. Cet acide donne, avec le chlorure de sodium, un dégagement d'acide chlorhydrique. Quelques auteurs prescrivent d'ajouter au mélange des deux sels une petite quantité de bioxyde de manganèse pour oxyder le sulfate mercureux qui pourrait s'y trouver. Soubeiran ne croit pas aux bons résultats de ces procédés, et conseille de s'assurer, avant l'opération, de la pureté du sulfate mercurique. Ce dernier, projeté dans une solution bouillante de chlorure de sodium, ne doit pas produire un précipité insoluble de chlorure mercureux, ce qui arriverait s'il contenait un sel mercureux.

2° On peut obtenir du bichlorure de mercure en dissolvant du mercure dans l'eau régale et faisant cristalliser.

3° R. Wagner traite le turbith minéral par l'acide chlorhydrique chaud. Quand on a séparé le chlorure mercurique qui se forme, on évapore les eaux mères, et on obtient un acide sulfurique mercuriel, qui peut servir à préparer une nouvelle quantité de turbith. Ce dernier résulte de la décomposition par l'eau du sulfate mercurique obtenu en faisant agir le mercure sur l'acide sulfurique à chaud. Il se produit de l'acide sulfureux qui peut servir à la préparation du calomel, ainsi que nous l'avons dit.

4° Un autre procédé consiste à décomposer une solution de chlorure de magnésium avec l'oxyde mercurique résultant de l'action de la soude sur l'azotate mercurique. On obtient un précipité de magnésie, et le bichlorure reste dissous. Si on employait la carnallite, qui est un chlorure de magnésium et de potassium, on obtiendrait un chlorure mercurico-potassique, $KCl, HgCl^2 + 6H^2O$.

5° En Angleterre, on fabrique le sublimé par l'action du chlore gazeux et en excès sur le mercure chauffé.

Propriétés. — Le bichlorure de mercure se présente en masses blanches, translucides, compactes, cristallines et friables. Obtenu par voie sèche, il cristallise en octaèdres à base rectangle ; par voie humide, il est en prismes rhomboïdaux droits. Sa saveur est âcre, métallique, désagréable. Sa densité est 5,4. Il fond vers 265° et se volatilise sans résidu à 295. Sa solubilité dans l'eau est de 6,57 °/₀ à 10°, de 11,84 à 50° et de 53,96 à 100°. Il est très soluble dans l'alcool et l'éther ; ce dernier l'enlève à la solution aqueuse. Il se dissout dans 14 parties de glycérine. Il est très soluble dans les chlorures alcalins, qui forment avec lui des chlorures doubles.

Les acides azotique et chlorhydrique le dissolvent sans le décomposer. La solution chlorhydrique, concentrée à chaud, se prend en masse par le refroidissement. L'acide sulfurique l'attaque très lentement, même à chaud.

Le bichlorure de mercure sec est inaltérable à l'air et à la lumière. Il est facilement réduit par les corps réducteurs et par les matières organiques. Le mercure le transforme en calomel.

Beaucoup de métaux lui enlèvent du chlore et donnent du calomel. Ceux qui s'amalgament facilement réduisent même le calomel en s'emparant du mercure. L'albumine forme avec le sublimé un composé insoluble dans l'eau, mais soluble dans un excès d'albumine et dans les chlorures alcalins.

La solution aqueuse de sublimé est décomposée par la lumière avec dépôt de calomel. On lui donne plus de stabilité en l'additionnant de chlorure de sodium, parce que les deux chlorures se combinent.

L'acide sulfureux en précipite du calomel, et son action prolongée réduit même le calomel. L'hydrogène sulfuré donne un précipité d'abord blanc, et qui devient bientôt jaune ; c'est

un sulfochlorure qui est aussi décomposé, et le précipité est le sulfure noir. Les carbonates alcalins déterminent un précipité d'oxychlorure de mercure d'abord blanc, et qui passe en peu de temps au rouge foncé.

L'ammoniaque, ajoutée en excès à la solution aqueuse de sublimé, produit un précipité blanc de chloroamidure de mercure.

$$HgCl^2 + 2\ AzH^3 = HgClAzH^2 + AzH^4Cl$$

Ce sel a été employé en médecine sous le nom de précipité blanc; il est rarement usité aujourd'hui. Il ne faut pas le confondre avec le précipité blanc, ou chlorure mercureux, car aux doses où celui-ci est ordonné, le chloroamidure est toxique.

Une lame de fer ou de cuivre noircit quand on la plonge dans une solution de sublimé, par suite de la précipitation du mercure sous un état de division considérable; en frottant la partie noircie, on la rend brillante.

Falsifications. — Le bichlorure de mercure n'est pas souvent fraudé; il peut renfermer du calomel et du sel ammoniac. On le traite par l'éther, qui ne dissout que le sublimé corrosif. S'il y a un résidu, on le traite par l'eau; le sel ammoniac se dissout et il est alors facile de le déceler; le calomel reste insoluble.

Pharmacologie. — Le chlorure mercurique déjà usité comme médicament par les Arabes n'est entré dans la thérapeutique qu'au seizième siècle, comme antisyphilitique. On l'a appelé sublimé corrosif, à cause de ses propriétés caustiques; mais il est peu employé comme escarrotique. Il est assez usité à l'intérieur, mais c'est un médicament très toxique et on ne doit l'administrer qu'avec la plus grande prudence; ses préparations doivent être rigoureusement dosées.

A l'extérieur, on l'emploie en bains, lotions, collyres, pommades, dans les affections cutanées et comme parasiticide. On en prépare des objets de pansement. Il sert à la conservation des matières végétales et animales, des pièces anatomiques.

On a proposé de combiner le chlorure mercurique à l'albumine et à un chlorure alcalin, afin qu'il n'ait rien à emprunter aux organes digestifs pour se dissoudre. On l'a combiné à du gluten frais, au lait; ces préparations, se dissolvant lentement dans l'organisme, n'ont pas une action aussi vive sur les tissus. D'autres praticiens ont préparé des chlorures doubles de morphine ou de quinine en versant une solution concentrée de sublimé dans des solutions de chlorhydrate de morphine ou de quinine. Mais toutes ces préparations sont abandonnées; on emploie aujourd'hui :

LIQUEUR DE VAN SWIETEN

Bichlorure de mercure.	1 gr.
Alcool à 80°	100 —
Eau distillée.	1000 —

On dissout le sublimé dans l'alcool et on ajoute l'eau.

EAU PHAGÉDÉNIQUE

Bichlorure de mercure. . . .	0 gr. 40
Eau de chaux.	120 gr.

Inusitée aujourd'hui.

On prépare : un collyre au sublimé; la lotion antipsorique, un gargarisme antisyphilitique; l'injection au sublimé corrosif. Nous citerons encore la pommade de Cirillo; les trochisques

escarrotiques ; le collodion caustique, dont la préparation et la conservation ne présentent rien de remarquable.

Le bain de sublimé se prépare en dissolvant :

Sublimé corrosif.	15 gr.
Sel ammoniac.	15 —
Eau	300 —

Dans cette préparation il se forme un chlorure double ammoniaco-mercuriel soluble. C'est le sel Alembroth des anciennes pharmacopées. Il est très soluble et sert quand on a besoin d'obtenir des solutions concentrées de chlorure mercurique. Mialhe en a préparé une pommade.

POMMADE CHLORO-MERCURIQUE

Bichlorure de mercure.	1
Sel ammoniac.	2
Axonge..	7

On en a fait aussi un emplâtre.

Le sublimé fait la base des pilules de Dupuytren.

PILULES DE BICHLORURE DE MERCURE OPIACÉES

Sublimé corrosif..	0,20
Extrait d'opium.	0,40
Extrait de gayac.	0,80

Divisez en 20 pilules. Chacune contient 0 gr. 01 de bichlorure et 0 gr. 02 d'extrait d'opium. Mais le sublimé peut subir des

transformations au contact de la matière organique. Suivant Mialhe, le bichlorure de mercure n'est pas décomposé ; mais d'autres auteurs croient que le chlorure mercurique passe en partie à l'état de protochlorure, ou qu'il forme avec les matières organiques des composés insolubles. Sans nous prononcer sur ces appréciations, nous croyons qu'il est bon de ne pas préparer ces pilules longtemps avant leur emploi.

On a fait des gâteaux mercuriels contenant 0 gr. 01 de sublimé corrosif ; ce sont les biscuits Olivier, dont la première idée est due à Bru, chirurgien de la marine.

La liqueur de Gowland est encore le chlorure ammoniaco-mercurique dissous dans une émulsion d'amandes amères. Seulement la proportion de sel ammoniac doit être plus considérable pour éviter la précipitation par l'albumine. Au bout de quelque temps l'émulsion se sépare, et si le sel ammoniac n'est pas en assez grande quantité, le coagulum contient la combinaison insoluble d'albumine et de chlorure mercurique ; la formule ordinaire est

Sublimé corrosif.	1 gram.
Sel ammoniac.	3 —
Emulsion d'amandes amères. .	480 —

La chirurgie emploie des gazes et cotons au sublimé ; on les prépare ordinairement en les trempant dans des solutions de sublimé corrosif, et on fait sécher. M. Peccate a remarqué que le coton ne contenait presque pas de sublimé. Il attribue ce fait à l'action décomposante qu'exercent sur le sublimé corrosif les sels calcaires qui proviennent des lavages du coton à l'eau ordinaire. De plus on est obligé de carder le coton après le trempage antiseptique ; le chlorure mercurique est décomposé par les garnitures métalliques de la carde, ou reste dans les déchets. Il propose donc de laver le coton à

l'eau chaude aiguisée d'acide chlorhydrique, puis à l'eau distillée. On le carde, on l'étend en nappe et on pulvérise à sa surface une solution alcoolique ou éthérée de sublimé corrosif.

Iodures

L'iode forme avec le mercure deux combinaisons correspondantes aux chlorures et très usitées comme médicament.

Préparation. — Le proto-iodure Hg^2I^2 se prépare par le procédé de M. Berthemot, adopté par le Codex. Il consiste à faire agir directement l'iode sur le métal.

On triture ensemble dans un mortier de porcelaine :

Mercure.	10 grammes
Iode.	6 —
Alcool.	q. s. pour former une pâte.

Lorsque le mercure a entièrement disparu et que la masse a pris une couleur verdâtre, on introduit l'iodure dans un matras où on le lave à l'alcool bouillant et on le sèche à l'abri de la lumière.

Dans cette opération, il se forme d'abord de l'iodure mercurique que l'excès de métal convertit en iodure mercureux. L'alcool empêche l'échauffement de la masse qui pourrait être projetée au dehors, la chaleur dégagée fondrait le produit et volatiliserait une partie de l'iode. Pour la même raison, il vaut mieux n'opérer que sur de petites quantités à la fois.

M. Williams a proposé de remplacer dans le lavage l'alcool bouillant par une solution concentrée de chlorure de sodium qui enlève bien l'iodure mercurique.

L'iodure mercureux peut encore être obtenu par la double

décomposition d'un iodure alcalin avec un sel mercureux. On a proposé l'azotate et l'acétate. Tous deux ont des inconvénients. L'azotate peut n'être pas suffisamment acide ; il laisse déposer alors de l'azotate basique avec l'iodure mercureux ; s'il est trop acide il met en liberté de l'iode; celui-ci, réagissant sur l'iodure, donne un précipité jaune que l'on considère comme un sesquiiodure.

L'acétate, proposé par M. Bouley, ne se dissout que dans l'eau bouillante, qui le décompose partiellement en acétate mercurique, et par suite l'iodure précipité contient de l'iodure mercurique.

Le chlorure mercureux donne de meilleurs résultats .

$$Hg^2Cl^2 + 2\,KI = Hg^2I^2 + 2\,KCl.$$

Mais il ne faut pas oublier que l'iodure alcalin décompose l'iodure mercureux en mercure et iodure mercurique, et on doit par conséquent éviter le moindre excès de ce sel.

M. Lefort emploie une solution de pyrophosphate double de sodium et d'acétate mercureux, obtenue en dissolvant dans 300 grammes d'eau distillée 60 grammes de pyrophosphate de sodium pur, et après refroidissement 30 gr. d'acétate mercureux ; la réaction est complète au bout de quelques heures. On étend, de son volume d'eau distillée, la solution précédente et on la précipite par une solution de 30 gr. d'iodure de potassium. Par ce moyen, on évite l'action de la chaleur sur l'acétate mercureux, mais il est rare qu'il ne contienne pas cependant de l'acétate mercurique, et on ne peut pas se dispenser des lavages à l'alcool bouillant.

M. Yvon prépare un iodure mercureux en faisant réagir les vapeurs mercurielles en excès sur les vapeurs d'iode. Il met du mercure dans un matras et y introduit en même temps un tube contenant de l'iode. Ce matras scellé est mis au bain de

sable et complètement recouvert. On chauffe vers 250°, mais sans dépasser cette température ; on obtient ainsi un iodure mercureux en beaux cristaux rouges qui deviennent jaunes par le refroidissement.

Propriétés. — L'iodure mercureux est une poudre jaune verdâtre, qui devient foncée et puis noire à la lumière. Cristallisé, il est jaune ; mais si on le chauffe il devient rouge de 70° à 220° ; au dessus de cette température il fond, prend une couleur noire et entre en ébullition à 310°.

Il est dédoublé par la sublimation, au-dessus de 250°, en mercure métallique et en un composé jaune-vert auquel Labouré a donné pour formule Hg^4I^6.

L'iodure mercureux a une densité de 7,75. Il se décompose à la lumière en mercure métallique et biiodure. Sous l'eau il est plus stable. Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

L'iodure de potassium le décompose instantanément en mercure et biiodure, qui forme avec l'iodure alcalin une combinaison soluble. On doit donc éviter d'administrer ces deux médicaments en même temps. C'est la même réaction qui se produit entre le chlorure mercureux et l'iodure de potassium. L'acide chlorhydrique et les chlorures alcalins produisent la même décomposition, mais plus lentement. Traité par l'ammoniaque, il se dissout en laissant un résidu gris, qui est probablement du mercure métallique.

Essai. — L'iodure mercureux doit être complètement volatil. S'il contenait de l'iodure mercurique, celui-ci serait dissous par l'alcool bouillant qui, évaporé, laisserait un résidu de biiodure de mercure, reconnaissable à sa couleur rouge.

Pharmacologie. — Le protoiodure de mercure est un poison irritant. Il n'est employé que sous forme de pilules ou

de pommades comme antisyphilitique. Il contient souvent du mercure métallique. Son mode d'action sur l'organisme est le même que celui des chlorures. Il produit la salivation plus facilement que le sublimé.

M. Boutigny prépare un sel qu'il appelle iodure chloro-mercureux en exposant du calomel aux vapeurs d'iode ou bien en ajoutant de l'iode au calomel chauffé à 430° environ.

M. Gobley le prépare en chauffant au bain de sable jusqu'à fusion :

Calomel.	6 parties
Iode.	2 —

Ce sel, appelé sel de Boutigny, contient du calomel, du bichlorure et du biiodure de mercure ; il a une belle couleur rouge et est la base du sirop de Boutigny.

L'iodure mercureux est employé dans les pilules de Ricord, ou pilules d'iodure mercureux opiacées, contenant chacune 0 gr. 05 de proto-iodure et 0 gr. 02 d'extrait d'opium.

Iodure mercureux .	50 centigrammes
Extrait d'opium . .	20 —
Poudre de réglisse.	50 —
Miel	q. s.

Divisez en 10 pilules (Codex).

PILULES D'IODURE MERCUREUX

Proto-iodure de mercure .	1 gramme
Amidon	1 —
Sirop simple	q. s.

Divisez en 20 pilules.

COLLUTOIRE D'IODURE MERCUREUX

Protoiodure de mercure . . 1 gramme
Miel . . . . . 12 —
Employé contre les ulcérations syphilitiques.

POMMADE A L'IODURE MERCUREUX

Iodure mercureux . . . . 1 gramme
Axonge benzoïnée . . . 20 —

BI-IODURE

L'iodure mercurique ou bi-iodure de mercure peut s'obtenir comme le proto-iodure par la combinaison directe de l'iode avec le mercure, en prenant les mêmes précautions contre l'échauffement du mélange. L'iode attaque aussi l'oxyde mercurique en donnant de l'iodure et de l'iodate mercurique :

$$6\,HgO + 6\,I^2 = (IO^3)^2\,Hg + 5\,HgI^2.$$

Avec les sels mercuriques ou mercureux, l'iode donne encore du bi-iodure. Avec le cyanure de mercure, il se produit en même temps de l'iodure de cyanogène :

$$Hg\,Cy^2 + 2\,I^2 = Hg\,I^2 + 2\,CyI$$

Préparation.— On prépare le bi-iodure dans les pharmacies par la double décomposition entre un sel mercurique et un iodure soluble (acide iodhydrique, iodure de potassium, iodure ferreux).

On fait dissoudre séparément dans l'eau distillée :

Bichlorure de mercure. . . .	80 gram.
Iodure de potassium.	100 —

Et on mélange les liqueurs; il se produit un précipité d'un rouge éclatant, qu'on lave à l'eau distillée et qu'on fait sécher à une douce température et à l'abri de la lumière (Codex).

$$HgCl^2 + 2\,KI = Hg\,I^2 + 2KCl.$$

Dans cette opération, on peut verser le chlorure dans l'iodure; dans ce cas il se forme d'abord un précipité de bi-iodure de mercure qui, en présence de l'excès d'iodure alcalin, donne un iodure double soluble; l'excès de chlorure détruit ce sel et reprécipite tout l'iodure en bi-iodure de mercure.

Si c'est l'iodure que l'on verse dans le chlorure, l'excès de celui-ci produit un chloro-iodure mercurique sous forme de précipité rouge-pâle que l'excès d'iodure de potassium décompose entièrement en bi-iodure de mercure et chlorure de potassium.

Nous voyons donc qu'il faut toujours mettre un excès d'iodure alcalin. Les proportions du Codex remplissent bien ce but, et l'iodure alcalin libre n'y est pas en assez grande quantité pour dissoudre et faire perdre beaucoup d'iodure mercurique.

Propriétés.— L'iodure mercurique se présente sous forme d'une poudre d'un rouge vif très peu soluble dans l'eau. Les iodures alcalins, les acides chlorhydrique et iodhydrique, beaucoup de sels ammoniacaux le dissolvent facilement. L'alcool le dissout bien, surtout à chaud, et laisse déposer par refroidissement des cristaux qui sont jaunes quand la cristallisation est rapide, et rouges quand ils se forment lentement.

Sa solution dans l'acide chlorhydrique et les chlorures alcalins en solution concentrée et chaude donne les mêmes résultats.

Il se dissout dans la plupart des sels mercuriques, et surtout dans les iodures, en formant des sels doubles.

Il est peu soluble dans l'éther. Les matières grasses le dissolvent facilement, surtout en présence de l'iodure de potassium. Nous citerons l'huile de ricin, qui dissout 2 °/₀ d'iodure mercurique, l'huile d'olive et d'amandes douces 0,40°/₀, l'axonge 0,45 °/₀. La benzine en dissout 0,40°/₀, et la vaseline 0,25°/₀.

Nous venons de voir que l'iodure mercurique cristallise par refroidissement de sa dissolution à chaud dans l'alcool, les chlorures ou les iodures. A cet état, il est dimorphe. On l'obtient ainsi cristallisé en octaèdres aigus d'un beau rouge. Il fond à 238° en liquide jaune foncé qui se prend par refroidissement en une masse cristalline jaune composée de prismes rhomboïdaux droits. Ces cristaux peuvent s'obtenir encore en sublimant l'iodure mercurique à une température plus élevée. Ils deviennent rouges et octaédriques par le frottement ou par le froid prolongé.

L'iodure mercurique noircit à la lumière.

La plupart des métaux lui enlèvent de l'iode. Le chlore, en présence de l'eau, le transforme en chlorure mercurique et chlorure d'iode.

Les alcalis fixes précipitent en partie l'oxyde mercurique de l'iodure et donnent avec la portion non décomposée un iodure double.

Avec le bichlorure de mercure il forme deux chloroiodures inusités, dont l'un est incolore HgI^2, 2 $HgCl^2$ et l'autre jaune HgI, Hg^2Cl^2.

L'iodure de potassium forme aussi deux combinaisons dont l'une HgI^2,KI est un iodomercurate incristallisable qui fait la base du sirop de Gibert :

Iodure mercurique	1
Iodure de potassium . . .	50
Eau	50
Sirop simple	1450

On fait dissoudre les sels dans l'eau et on ajoute le sirop.

Il contient, par 20 gr. de sirop, 0 gr. 01 d'iodure mercurique et 0 gr. 50 d'iodure de potassium. On en prépare aussi des pilules dites de Gibert, dont deux correspondent à 20 gr. de sirop.

La seconde combinaison de l'iodure de potassium avec l'iodure mercurique s'obtient en ajoutant à l'iodure alcalin un excès de biiodure ; elle cristallise en longs prismes jaunes, mais se dédouble sous l'influence de l'eau en iodure mercurique et en iodomercurate de potassium incristallisable.

Falsifications. — L'iodure mercurique peut être mélangé de minium, de sulfate de baryte ou de cinabre.

Sa volatilité suffit à faire reconnaître sa pureté. Traité par une solution d'iodure de potassium, il doit se dissoudre entièrement.

Pharmacologie. — Le biiodure de mercure est un médicament très toxique. Sur la peau il est irritant et caustique. Mialhe pense que ce sel se transforme en bichlorure dans l'économie. Soubeiran croit qu'il forme des combinaisons solubles avec les chlorures alcalins de l'économie. Il est surtout employé en combinaison avec l'iodure de potassium.

Nous avons déjà vu qu'il est à cet état dans le sirop de Gibert. On en prépare des pilules avec

Biiodure	0,50
Extrait de genièvre . . .	0,60
Poudre de réglisse . . .	q. s.

Faire 10 pilules contenant chacune 0 gr. 05 d'iodure.

On en fait aussi une pommade ordinairement au 1/10^{me}, mais qui peut varier avec les indications magistrales.

BROMURES

Nous trouvons ici encore deux combinaisons analogues aux chlorures et aux iodures ; elles ne sont pas usitées en pharmacie.

Le bromure mercureux $Hg^2 Br^2$ est une poudre blanche, insoluble, que l'on obtient par la double décomposition de l'azotate mercureux et du bromure de potassium.

Le bromure mercurique $HgBr^2$ est un sel fusible, volatil, soluble dans l'eau et l'alcool, que l'on obtient par l'action du bromure de potassium sur le sulfate mercurique.

Oxydes

Le mercure existe sous deux états d'oxydation, le protoxyde ou oxyde mercureux noir Hg^2O, le deutoxyde ou oxyde mercurique HgO.

PROTOXYDE

L'oxyde mercureux est à peu près inusité aujourd'hui ; il se prépare en précipitant un sel mercureux par une solution de

potasse à froid. Une élévation de température le dédoublerait en mercure métallique et en oxyde mercurique.

C'est un précipité noir très instable. La lumière le décompose comme la chaleur. L'acide chlorhydrique forme avec cet oxyde un chlorure mercureux. Ce fait prouve que cet oxyde est un composé défini et non un mélange d'oxyde mercurique et de mercure métallique, ainsi que le prétend Guibourt.

C'est lui qui produit la couleur de l'eau phagédénique noire.

Calomel à la vapeur	0,05
Eau de chaux	30

Le chlorure mercureux forme du chlorure de calcium, et laisse déposer de l'oxyde noir de mercure. Cette eau était employée pour les pansements et en injections.

BIOXYDE DE MERCURE

L'oxyde mercurique se présente sous deux états suivant son mode de préparation.

Il prend naissance quand on chauffe du mercure à l'air; c'est le précipité *per se* des anciens, et sa formation est plus rapide dans l'air traversé par l'étincelle électrique.

La calcination de l'azotate de mercure donne de l'oxyde mercurique rouge. La décomposition d'un sel mercurique par la potasse caustique donne un précipité d'oxyde mercurique jaune.

Préparation. — L'oxyde rouge se prépare en chauffant dans un matras :

Mercure pur.	100 gr.
Acide azotique officinal. . .	80 —
Eau distillée.	20 —

jusqu'à ce que le métal soit complètement dissous, et que l'azotate ainsi formé soit desséché. On élève alors la température de façon à décomposer l'azotate. L'opération est terminée, lorsqu'on ne voit plus dégager de vapeurs nitreuses, ou encore on touche la masse avec une baguette de verre ; lorsqu'elle se laisse bien pénétrer dans tous ses points, c'est qu'il n'y a plus d'azotate.

Dans cette opération, le mercure s'unit à l'acide azotique avec dégagement de bioxyde d'azote et en formant des azotates mercureux et mercurique. Mais lorsque la calcination décompose les azotates, l'oxyde mercureux est oxydé par l'acide azotique mis en liberté ; il se dégage de l'hypoazotide, et il ne reste dans le matras que de l'oxyde mercurique rouge.

Il faut éviter une trop forte chaleur, qui décomposerait une partie de l'oxyde. Mais une température trop basse laisserait de l'azotate indécomposé, et l'oxyde mercurique serait caustique et dangereux comme médicament.

L'oxyde jaune s'obtient par précipitation ; on prend :

Chlorure mercurique. . .	100 gr.
Eau distillée.	3000 —
Potasse à l'alcool.	60 —

On dissout le chlorure dans les deux tiers de l'eau, la potasse dans le restant. On verse la solution mercurielle dans la solution alcaline, en agitant continuellement. On lave le précipité par décantation, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par le nitrate d'argent. On sèche à une douce chaleur (Codex).

$$HgCl^2 + 2KOH = HgO + 2KCl + H^2O$$

Propriétés. — L'oxyde mercurique, sous ses deux modifications, est anhydre. L'oxyde rouge cristallise en rhomboèdres ; quand on le pulvérise, il prend une teinte orangée.

L'oxyde jaune est amorphe. Tous deux exigent, pour se dissoudre, environ 30,000 parties d'eau. Sous l'influence de la chaleur ou de la lumière, la couleur de l'oxyde mercurique se fonce, et, par suite d'une décompositon superficielle, il devient même noir. Chauffé au-delà de 400°, il se décompose en oxygène et vapeurs de mercure, ce qui permet de reconnaître sa pureté, car il ne doit pas laisser de résidu.

L'oxyde jaune et l'oxyde rouge diffèrent surtout par leurs affinités. L'oxyde jaune se combine plus facilement que la modification rouge. Tous les deux sont des oxydants énergiques; avec le soufre et le phosphore, il se produit des explosions. Les métaux divisés décomposent l'oxyde mercurique avec production de lumière. Les corps réducteurs le ramènent à l'état mercureux, quelques-uns le décomposent complètement. Le sucre agit comme réducteur. Le chlore attaque beaucoup plus énergiquement l'oxyde jaune que l'oxyde rouge en produisant de l'acide hypochloreux.

L'ammoniaque se combine facilement avec l'oxyde jaune à froid. Aussi l'oxyde mercurique décompose-t-il le sel ammoniac en produisant du chlorure ammoniaco-mercurique et il produit la même réaction avec les chlorures alcalins et alcalino-terreux. Ces composés prennent le nom de chloromercurates.

L'acide oxalique attaque à froid l'oxyde jaune, tandis que l'oxyde rouge n'est pas attaqué, même à 100°.

Les acides réagissent sur l'oxyde mercurique pour former les sels de mercure.

Falsifications. — On mêle frauduleusement à l'oxyde mercurique du minium, de l'ocre, de la brique pilée. Il suffit de le

volatiliser pour s'assurer de sa pureté. S'il y a un résidu, l'analyse ordinaire fera connaître sa composition.

Pharmacologie. — L'oxyde mercurique est employé comme médicament depuis le seizième siècle; il faisait partie des pilules de Barberousse.

Son usage à l'intérieur a été abandonné, à cause de ses propriétés irritantes et cathétériques. On l'emploie aujourd'hui à peu près exclusivement pour l'usage externe, dans le pansement de certains ulcères vénériens. Il fait partie de l'eau phagédénique, composée de:

Chlorure mercurique.	0,30
Eau de chaux.	100

On dissout le chlorure dans très peu d'eau et on l'ajoute à l'eau de chaux; il se produit immédiatement un précipité jaune d'oxyde mercurique. Si le chlorure était employé en plus grande proportion, il ne serait pas tout décomposé et la liqueur contiendrait du chlorure mercurique.

C'est surtout sous forme de pommades que l'on emploie l'oxyde mercurique. Il est la base des pommades ophtalmiques de Lyon, de Régent, de Desault, de Saint-Yves, de la veuve Farnier, et dans l'onguent de Larrey. Dans toutes ces préparations on a employé l'oxyde rouge; on doit le bien porphyriser pour qu'il produise tout son effet. Nous croyons qu'il serait préférable d'employer l'oxyde jaune, qui par son grand état de division aurait une action bien plus énergique, c'est d'ailleurs ce qui se manifeste dans l'action chimique des deux modifications.

Les principales formules que l'on emploie sont:

POMMADE DE LYON

Oxyde rouge de mercure.	1	
Vaseline.	15	(*Codex*)

POMMADE DE RÉGENT

Oxyde rouge porphyrisé.	1
Acétate de plomb cristallisé. . . .	1
Camphre.	0,10
Vaseline.	18

Les anciens formulaires portent du beurre au lieu de vaseline ; on doit bien porphyriser le mélange pour le rendre homogène.

ONGUENT BRUN DE LARREY

Oxyde rouge.	1
Onguent basilicum.	15

Cet onguent ne doit pas être préparé à l'avance, parce que l'oxyde y est réduit assez rapidement.

On a donné comme formule de la pommade de la veuve Farnier :

Oxyde rouge de mercure.	1 gr.
Acétate de plomb cristallisé. . .	1
Beurre lavé à l'eau de rose. . . .	8

Sulfures

Des deux combinaisons du soufre avec le mercure, le sulfure mercurique seul fait partie de la matière médicale ; le sulfure mercureux n'a jamais été employé.

C'est un composé très instable, noir, pulvérulent, obtenu par l'action de l'hydrogène sulfuré ou des sulfures alcalins sur les sels mercureux solubles.

BISULFURE

Le sulfure mercurique ou bisulfure s'obtient par la sublimation dans des vases de fonte du sulfure obtenu en triturant du soufre avec du mercure, un oxyde ou un sulfate mercureux. Il porte le nom de cinabre.

Il prend le nom de vermillon quand il provient de l'action prolongée d'une température de 50° sur un mélange de mercure, soufre, potasse et eau ; ou encore en porphyrisant le cinabre avec de l'eau.

Le vermillon ne diffère du cinabre que par sa plus grande division.

Propriétés. — Le bisulfure de mercure se présente sous deux états isomériques, noir lorsqu'il a été obtenu par trituration, rouge lorsqu'il a été sublimé. Chauffé à 250° il devient brun, mais il reprend la couleur rouge en se refroidissant.

On le rencontre dans la nature en masses compactes ou cristallines, c'est le principal minerai de mercure. Il est insoluble dans l'eau et se volatilise sans fondre au rouge obscur. Il s'oxyde facilement ; chauffé au contact de l'air, il brûle avec

une flamme bleue en donnant de l'acide sulfureux et des vapeurs de mercure métallique.

L'acide sulfurique et l'eau régale le décomposent. L'acide azotique n'a pas d'action sur lui. Il est décomposé par les chlorures alcalins et quelques métaux qui lui enlèvent le soufre et mettent le mercure en liberté.

Falsifications. — Le cinabre peut être arsenical ou falsifié par le minium ou d'autres poudres minérales. Le cinabre étant complètement volatilisable par la chaleur, les autres matières minérales, s'il en contient, resteront comme résidu.

Le réalgar est décelé par l'odeur alliacée qui se développe quand on projette un peu de cinabre sur des charbons incandescents. On le caractérise en traitant le cinabre par une solution bouillante de potasse caustique, qui ne dissout que le sulfure d'arsenic, et le laisse précipiter à l'état de sulfure jaune par l'acide chlorhydrique.

Pharmacologie. — Le cinabre était le minium des anciens, qui l'employaient en fumigations. On l'a conseillé comme antispasmodique. Mais il est rarement employé pour l'usage interne, à cause de son insolubilité.

Il sert, à l'extérieur, en fumigations sèches ; en projetant du cinabre sur des plaques métalliques chauffées, il se produit des vapeurs de sulfure mercurique mêlées d'acide sulfureux et de vapeurs mercurielles.

On cite aussi des fumigations humides qui consistent à aspirer les vapeurs qui se dégagent quand on fait bouillir de l'eau contenant du cinabre pulvérisé, mais il ne paraît guère possible que ces vapeurs contiennent du cinabre.

Le cinabre fait partie de la poudre tempérante de Stahl, des poudres arsenicales escarrotiques de Antoine Dubois et de Frère Côme.

ETHIOPS MINÉRAL

Le sulfure noir obtenu par trituration du mercure avec le soufre est du cinabre mélangé de soufre et quelquefois de mercure métallique. Il est employé sous le nom d'éthiops minéral.

Préparation. — On triture :

Mercure.	1 gramme
Soufre lavé.	2 —

jusqu'à ce que la coloration noire soit bien uniforme.

On peut encore le préparer en faisant tomber le mercure très divisé dans le soufre en fusion et agitant continuellement.

Ce sulfure contenant très peu de soufre ne diffère presque pas du cinabre.

En agitant du mercure avec une solution de polysulfure alcalin, il se produit encore de l'éthiops minéral.

L'éthiops obtenu par le premier procédé est ordinairement préféré ; au commencement il contient du mercure métallique, mais celui-ci se combine peu à peu au soufre libre et bientôt l'éthiops ne contient plus que du sulfure mercurique et du soufre.

Essai. — C'est une poudre noire complètement volatile par la chaleur. Si on obtient un résidu en volatilisant, c'est qu'il y a des substances étrangères.

Pharmacologie. — Il était employé en médecine comme vermifuge ; mais il n'a d'action qu'autant qu'il contient du mercure libre; quand celui-ci est combiné, l'éthiops est inerte.

On en a fait un sucre vermifuge, un chocolat vermifuge, des pilules anti-scrofuleuses, avec :

Scammonée.	4 grammes.
Ethiops minéral.	4 —
Antimoine diaphorétique.	1 —
Savon médicinal.	7 —

Faites des pilules de 0 gr. 20 cent.

Sulfates

L'acide sulfurique forme plusieurs combinaisons avec le mercure ; les deux seules employés sont le sulfate mercurique neutre et le sulfate mercurique basique, qu'on a appelé Turbith minéral, à cause de sa ressemblance avec la résine du *Convolvulus turpethum*.

Préparation. — On prépare le sulfate mercurique par la dissolution du mercure dans l'acide sulfurique concentré. On chauffe doucement au bain de sable.

Mercure purifié.	60 grammes.
Acide sulfurique pur à 1,84	80 —

Il se dégage de l'acide sulfureux et il se forme du sulfate mercurique ; on continue à chauffer jusqu'à dessiccation, afin de rendre la réaction complète ; le sulfate mercureux qui aurait pu se former se trouve changé en sulfate mercurique par l'excès d'acide. On arrive plus sûrement à ce résultat en chauffant le résidu sec avec un peu d'acide azotique jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses.

On peut recueillir l'acide sulfureux qui se dégage, en opérant dans des cornues de grès dont l'extrémité du col arrive près de la surface de l'eau contenue dans un récipient qui n'a qu'une petite ouverture

Propriétés. — Le sulfate mercurique est une poudre blanche cristalline, anhydre. Il attire l'humidité de l'air. Il est soluble dans l'acide sulfurique. Il noircit à la lumière, et se décompose au rouge en mercure, acide sulfureux et oxygène. Le charbon le réduit en donnant des volumes égaux d'acide carbonique et d'acide sulfureux.

L'eau le décompose en sel acide soluble, et en sel trimercurique qui se précipite.

Pour opérer cette décomposition, on pulvérise finement le sulfate mercurique neutre, et on le traite à plusieurs reprises par l'eau bouillante en agitant continuellement pour faciliter l'action de l'eau. On lave à l'eau bouillante et on sèche le précipité jaune qui constitue le turbith minéral des officines.

TURBITH MINÉRAL

C'est une poudre amorphe d'un jaune-citron, inaltérable à l'air, et qui se dissout, d'après Fourcroy, dans 2,000 parties d'eau froide et 600 d'eau bouillante. La chaleur lui fait subir la même décomposition qu'au sulfate neutre. Il contient trois fois plus de mercure que ce dernier.

La nuance du turbith est d'autant plus belle que le sulfate employé à sa préparation contenait moins de sel mercureux. Pour s'assurer de la pureté du sulfate mercurique, il suffit de le traiter par l'eau. Dans la liqueur filtrée, on verse de l'acide chlorhydrique ; si le sel n'est pas pur, il se forme immédiatement un précipité blanc de calomel; la liqueur reste limpide quand il n'y a pas de sel mercureux.

Pharmacologie.— Le sel mercurique neutre ne sert en pharmacie qu'à la préparation du chlorure mercurique et du turbith minéral. Nous avons vu comment on le transforme en sulfate mercureux pour la préparation du calomel par le procédé de Planche. Il sert enfin dans la pile de Marié Davy.

Le turbith minéral, ainsi appelé par Crollius, était connu de Basile Valentin et de Paracelse. C'est un médicament antiherpétique et sternutatoire. Il est vénéneux et n'est plus emplové qu'à l'extérieur en pommades.

POMMADE AU TURBITH MINÉRAL

Turbith.	1 gr.
Axonge.	8 —

Quelquefois usitée contre les dartres et contre la teigne.

POMMADE ANTIHERPÉTIQUE DE CULLERIER

Turbith.	1 gr.
Laudanum de Sydenham. . . .	1 —
Fleur de soufre.	0 — 50
Axonge.	8 —

Azotates

Les combinaisons du mercure avec l'acide azotique sont fort nombreuses ; les seules utilisées en pharmacie sont l'azotate mercureux, l'azotate mercurique et un sel basique nommé turbith nitreux.

AZOTATE MERCUREUX

Préparation. — L'azotate mercureux s'obtient en faisant digérer à froid un excès de mercure avec de l'acide azotique concentré :

Mercure	100
Acide azotique officinal	100
Eau distillée	50

On abandonne ce mélange dans un lieu frais pendant deux ou trois jours ; il se dépose des cristaux prismatiques, on les lave à l'acide nitrique très dilué, on les égoutte sur un entonnoir, et on les conserve dans des vases bien bouchés à l'abri de la lumière (Codex).

On peut aussi traiter le mercure par l'acide azotique dilué et bouillant. Comme il peut se former de l'azotate mercurique, on dessèche le produit, on le triture avec du mercure métallique jusqu'à extinction, et on redissout ensuite dans l'acide azotique étendu et froid, d'où l'azotate mercureux cristallisé.

Propriétés. — Ce sel cristallise en prismes rhomboïdaux incolores, transparents ; il est soluble dans une petite quantité d'eau, mais un excès d'eau le dédouble en azotate acide soluble et en azotate basique qui se précipite.

Obtenu à froid, ce précipité est blanc ; à chaud, il devient jaune brillant et constitue le turbith nitreux des anciennes pharmacopées. On le prépare en traitant l'azotate mercureux, bien lavé et séché par dix fois son poids d'eau bouillante. La précipitation a lieu rapidement. On lave à l'eau froide et on fait sécher. Il ne faut pas trop prolonger les lavages, sans quoi le turbith serait dédoublé en mercure et azotate mercurique.

C'est une poudre jaune pâle un peu verdâtre ; il est insoluble dans l'eau, qui le décompose à la longue. Les alcalis le noircissent ; il n'est plus usité.

L'azotate mercureux est soluble sans décomposition dans l'acide azotique dilué. Il est décomposé par la chaleur.

Pharmacologie. — Il est employé rarement comme caustique.

CAUSTIQUE D'AZOTATE MERCUREUX

Azotate mercureux cristallisé. . .	3
Acide azotique à 1,42.	2
Eau distillée	10

On ajoute peu à peu l'acide dilué à l'azotate broyé dans un mortier.

On employait autrefois un azotate ammoniaco-mercureux, préparé en traitant une solution d'azotate mercureux, dans un peu d'acide azotique dilué, par l'ammoniaque, étendue de 30 à 40 fois son poids d'eau. On ajoutait l'ammoniaque par petites parties jusqu'à ce que le précipité ne fût plus coloré en noir foncé. On séparait rapidement le dépôt et on séchait.

Ce produit, connu sous le nom de mercure soluble d'Hahnemann, est une poudre un peu noirâtre dont la composition est très variable et que les pharmacopées ont abandonnée depuis longtemps.

AZOTATE MERCURIQUE

Préparation. — On traite le mercure par un excès d'acide azotique.

Mercure	100
Acide azotique officinal	165
Eau distillée	35

On chauffe légèrement pour favoriser la dissolution du mercure et on évapore la solution obtenue jusqu'aux 3/4 de son poids primitif. Le liquide sirupeux obtenu est le nitrate acide de mercure du Codex.

Si on porte ce liquide à l'ébullition, on obtient par le refroidissement des cristaux d'azotate basique mercurique répondant à la formule

$$(AzO^3)^2Hg,HgO + 2\ H^2O$$

Et les eaux mères refroidies à — 15° donnent difficilement des cristaux d'azotate mercurique neutre

$$(AzO^3)^2Hg + 8H^2O$$

L'azotate mercurique du Codex est un liquide sirupeux, incolore. La chaleur le décompose entièrement, ainsi que l'eau. Si on ajoute l'eau en assez grande quantité, on obtient un précipité d'azotate tribasique dont la formule est

$$(AzO^3)^2Hg,2HgO + H^2O$$

Quelques formulaires donnent à ce précipité le nom de turbith nitreux; mais ce n'est pas celui que les anciens pharmacologistes désignaient ainsi.

Pharmacologie. — L'azotate mercurique est un caustique violent et douloureux employé quelquefois en nature dans les affections syphilitiques. Il sert principalement à préparer la pommade citrine.

POMMADE D'AZOTATE DE MERCURE OU ONGUENT CITRIN

Huile d'olive.	40
Axonge.	40
Mercure.	4
Acide azotique à 1,42.	8

On dissout le mercure dans l'acide azotique, en chauffant légèrement pour activer la réaction, puis on verse cette solution dans le mélange d'huile et de graisse liquéfié et à moitié refroidi; on agite et on coule dans des moules en papier, où la pommade se solidifie.

Les réactions qui ont lieu dans cette préparation sont très complexes. Le mercure donne avec l'acide azotique un mélange d'azotate mercureux et mercurique dissous dans un excès d'acide en même temps que du bioxyde d'azote, qui se transforme en acide hypoazotique.

Cet acide hypoazotique décompose les corps gras en une matière grasse, l'élaïdine, qui ne fond qu'à 36°, une matière jaune de nature organique, et un acide élaïdique qui forme avec l'azotate un savon mercuriel solide à la température ordinaire; c'est ce qui donne à la pommade citrine sa consistance ferme.

On y trouve donc de l'élaïdine, la matière colorante jaune, de l'élaïdate de mercure, de l'azotate mercurique neutre et probablement de l'azotate mercurique basique, dont la couleur jaune concourt à la coloration de cette pommade, enfin de l'huile et de l'axonge.

L'action chimique continue après le refroidissement; l'azotate réagit peu à peu sur les corps gras, il se dégage de l'acide carbonique, provenant de l'action de l'acide azotique sur les corps gras, et des vapeurs nitreuses. L'azotate basique mercurique disparaît, la matière colorante est décomposée et la pommade

devient blanche. Enfin elle prend une teinte grise qui provient de la réduction du mercure à l'état métallique.

Quand on ajoute un corps gras, des huiles essentielles à la pommade citrine, l'azotate non décomposé attaque rapidement le corps gras non encore modifié et la réduction du mercure est complète en peu de temps.

COMPOSÉS A ACIDES ORGANIQUES

Le mercure forme, avec les acides organiques, des sels dont quelques-uns, encore peu connus au point de vue thérapeutique, sont préconisés depuis quelques années dans le traitement des maladies vénériennes. Nous commençons l'étude de ces composés par le cyanure de mercure, parce que c'est le mieux connu et le plus important de tous jusqu'à aujourd'hui.

CYANURE DE MERCURE

Préparation.—Le cyanure ou prussiate de mercure s'obtient en décomposant le bleu de Prusse par l'oxyde mercurique ; on prend :

Cxyde mercurique	30 gr.
Cyanure ferroso-ferrique . . .	40 —
Eau distillée.	400 —

On met les deux sels, finement porphyrisés, dans 250 gr. d'eau, et on fait bouillir jusqu'à l'apparition d'une coloration brune : on filtre, on fait bouillir le résidu avec le reste de l'eau, on filtre et on évapore le mélange des deux solutions jusqu'à formation d'une pellicule à la surface; on laisse alors cristalliser. Les cristaux égouttés sont ensuite séchés à l'étuve.

Dans cette opération, le fer s'empare de l'oxygène de l'oxyde, et le mercure s'unit au cyanogène. Le résidu insoluble est formé par un mélange d'oxydes ferreux et ferrique. Quelque-

fois, la liqueur obtenue est colorée; cela provient d'un excès de fer; pour l'en débarrasser, on le chauffe avec un peu d'oxyde mercurique et on complète ainsi la réaction. Si au contraire il y a excès d'oxyde mercurique, il se forme de l'oxycyanure de mercure qui cristallise en aiguilles mamelonnées. Dans ce cas, on fait passer dans la solution un courant d'acide sulfhydrique.

Il se forme du sulfure de mercure avec mise en liberté d'acide cyanhydrique ; ce dernier décompose l'oxycyanure en eau et cyanure mercurique, et ne se dégage que lorsque tout l'oxycyanure a été décomposé. On cesse donc le passage du gaz sulfhydrique dès que l'on perçoit l'odeur de l'acide cyanhydrique.

2° En combinant directement l'acide cyanhydrique avec l'oxyde mercurique, on obtient encore du cyanure de mercure. Il se forme encore une petite quantité d'oxycyanure, mais on ajoute de l'acide cyanhydrique qu'on avait mis en réserve et qui décompose cet oxycyanure. On fait ensuite cristalliser. Avec ce procédé, il faut toujours employer une quantité d'eau suffisante pour dissoudre le cyanure formé. Lorsque l'eau manque, on est prévenu par la persistance de l'odeur cyanhydrique en même temps que l'on voit l'oxyde rester inattaqué. L'oxyde jaune réagissant plus facilement, on l'emploie de préférence à l'oxyde rouge.

3° Un troisième procédé consiste dans la double décomposition du ferrocyanure de potassium avec le sulfate mercurique :

Ferrocyanure de potassium . . .	2 gr.
Sulfate mercurique	3 —
Eau distillée	15 —

On fait bouillir; on filtre et on évapore à siccité. Le résidu

est constitué par du cyanure mercurique, du cyanure ferreux et du sulfate de potasse :

$$Cy^6Fe\,K^4 + 2\,SO^4Hg = 2\,Cy^2Hg + Cy^2Fe + 2\,SO^4K^2$$

Le cyanure mercurique étant seul soluble dans l'alcool bouillant, on lave le résidu à l'alcool à 90° bouillant et par évaporation, on obtient le cyanure mercurique.

4° Le cyanure de mercure se produit par l'action de l'oxyde mercurique sur le cyanure de potassium.

Propriétés. — C'est un sel incolore, inodore, transparent et anhydre, en cristaux prismatiques à base carrée ; il a une saveur métallique et nauséabonde. Le cyanure de mercure se dissout dans 8 parties d'eau, 4 parties de glycérine et deux parties d'alcool à la température de 15° ; l'alcool bouillant en dissout trois fois plus. Il est décomposé par la chaleur en mercure métallique et cyanogène.

Il est plus stable que les autres sels de mercure. Il se dissout dans la potasse à l'ébullition et dans l'acide azotique. Les métaux alcalins, les sels d'argent et de fer ne le précipitent pas. Il forme avec l'iodure de potassium, qui a été employé comme anti-syphilitique, le cyanhydrargyrate d'iodure de potassium, qui est soluble dans l'eau et l'alcool, et donne sous l'action des acides un précipité de bi-iodure.

Le cyanure de mercure, inaltérable à froid par l'acide sulfurique dilué, est décomposé à chaud par l'acide concentré ; avec les acides chlorhydrique, iodhydrique et sulfhydrique, il laisse dégager de l'acide cyanhydrique.

L'oxyde mercurique forme avec lui l'oxycyanure de mercure, plus soluble que le cyanure lui-même, mais que l'on n'utilise pas, à cause de son altérabilité et de son action trop énergique.

Pharmacologie. — Le cyanure mercurique est un produit très vénéneux. On l'a préconisé commme le plus puissant anti-syphilitique ; on a proposé de le substituer au bi-chlorure de mercure, à cause de sa plus grande fixité. Il ne produirait jamais la salivation ni aucun des inconvénients du sublimé, cardialgies, diarrhée, etc.; mais ces assertions ne reposent sur aucune expérience certaine, et le cyanure est fort peu usité. On le fait entrer dans des potions, des solutions, la liqueur anti-syphilitique de Chaussier, des pommades, des pilules. Mais il sert surtout à la production du cyanogène et de l'acide cyanhydrique.

PHÉNOLATE DE MERCURE

Ce sel a été signalé, en 1886, par Gamberini, et préparé d'abord par le chimiste italien Boriani, en précipitant une solution aqueuse de phénate de potasse, par une solution aqueuse de sublimé corrosif ; il lui donna comme formule $(C^6H^5O)^2$ Hg.

Le commerce, s'emparant de cette innovation, a immédiatement fourni divers produits mercuriels dérivant du phénol, dont la composition approche plus ou moins du phénate de Boriani. On a cherché une méthode de préparation qui permît d'obtenir un produit défini, et M. Hugo Andres a proposé le procédé suivant :

Préparation. — On prépare d'abord le phénate de potasse en dissolvant dans l'alcool à 90° :

Phénol cristallisé.	94
Hydrate de potasse.	56

On évapore en consistance sirupeuse au bain-marie et on dessèche sous une cloche à acide sulfurique.

On prend alors :

Phénate de potasse.	100
Sublimé.	112

On les dissout séparément dans l'alcool à 90°. Le mélange des deux solutions donne un précipité orangé qu'on lave d'abord à l'alcool à 60°, puis à l'alcool absolu jusqu'à ce que le liquide filtré ne soit plus troublé par l'hydrogène sulfuré. On sèche sous la cloche à acide sulfurique.

Propriétés. — C'est une poudre rouge brique, amorphe, ayant une légère odeur de phénol, soluble à chaud dans l'acide chlorhydrique. Cette solution, traitée par la potasse, donne un précipité d'oxyde jaune de mercure. L'acide azotique le dissout également et prend une belle couleur jaune d'or.

Le phénolate de mercure est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone. Il renferme environ 51,68 0/0 de mercure; théoriquement il devrait contenir 51,55 0/0 d'après la formule:

$$2C^6H^5KO + HgCl^2 = (C^6H^5O)^2Hg + 2KCl.$$

Acétates de mercure

ACÉTATE MERCUREUX

L'acide acétique forme deux sels de mercure.

Préparation. — L'acétate mercureux se prépare en décomposant une dissolution d'azotate mercureux dans l'eau aiguisée

d'acide azotique par une solution d'acétate alcalin dont on met un excès pour assurer la décomposition complète.

L'acétate mercureux précipité est lavé à l'eau froide et séché à l'abri de la lumière.

C'est un sel incolore, inodore, gras au toucher, cristallisé en paillettes nacrées d'un blanc argentin; il noircit rapidement sous l'influence de la lumière qui le réduit. Il est soluble dans 333 parties d'eau froide, plus soluble à chaud, mais l'élévation de température le décompose déjà à 40° en mercure métallique et acétate mercurique.

Pharmacologie. — On l'emploie quelquefois comme antisyphilitique sous forme de pilules à la dose de 1 à 10 centigrammes; il est moins irritant que le sublimé. Il entrait dans les pilules de Keyser composées d'acétate mercureux et de manne en larmes, mais leur composition n'a jamais été bien fixée et elles sont complètement abandonnées.

ACÉTATE MERCURIQUE

L'acétate mercurique s'obtient en dissolvant l'oxyde mercurique dans l'acide acétique et laissant cristalliser.

Il est formé de lames nacrées incolores, anhydres, soluble dans 4 fois son poids d'eau à 10°. Cette solution exposée à l'air donne un dépôt d'oxyde mercurique; l'alcool et l'éther produisent aussi ce précipité.

Cette facile altérabilité l'a fait abandonner dans l'usage médical bien avant l'acétate mercureux.

BENZOATE DE MERCURE

Préparation.—Ce sel résulte de la décomposition du benzoate de soude par l'azotate mercurique. On fait une solution:

1° Avec oxyde mercurique. . . . 135
Acide azotique (D. 1,20). 250
Eau distillée. 4000

2° Une seconde avec :

Benzoate de soude. . . . 188
Eau distillée. 4000

Ces deux solutions sont filtrées et mélangées peu à peu en agitant continuellement avec une baguette de verre. Il se forme un précipité blanc volumineux qu'on lave sur une toile avec de l'eau froide jusqu'à ce qu'elle s'écoule limpide; on exprime le précipité et on le sèche.

Propriétés. — C'est une poudre blanche, légère, difficilement soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et le chloroforme. Le benzoate, additionné de la moitié de son poids de chlorure de sodium, se dissout facilement dans l'eau distillée. Cette solution précipite en brun clair par le perchlorure de fer et en jaune par la potasse; elle donne toutes les réactions des sels de mercure. Elle ne coagule pas l'albumine, ce qui permet de l'employer en injections hypodermiques. L'alcool et l'éther colorent la solution en jaune, probablement en transformant le benzoate en sel basique de mercure.

SALICYLATE DE MERCURE

Cette combinaison du mercure avec l'acide salicylique est employée depuis peu d'années. On l'obtient en faisant agir à chaud l'oxyde mercurique jaune sur l'acide salicylique en solution alcoolique ; il se produit un précipité blanc de salicylate de mercure.

Ordinairement la transformation de l'oxyde est incomplète, même en présence d'un excès d'acide. Cela est dû probablement à la transformation, par la chaleur, de l'oxyde jaune en oxyde rouge qui est inattaquable par l'acide salicylique.

M. Piezczeck propose, pour éviter ces inconvénients, d'employer un oxyde jaune récemment précipité et encore humide.

Préparation. — On dissout 27 parties de bichlorure de mercure dans 20 fois autant d'eau tiède et on laisse refroidir à 15°. On verse lentement cette solution dans 81 parties de lessive de soude étendues de 200 parties d'eau, et en agitant continuellement. On laisse reposer, on lave le précipité à l'eau froide jusqu'à ce que les eaux de lavage n'entraînent plus de chlore.

On met ce précipité, encore humide, dans un ballon avec assez d'eau pour le rendre demi-fluide, et on ajoute en une fois 15 parties d'acide salicylique. On mélange bien, on porte le ballon dans un bain-marie bouillant, et on agite souvent. Le mélange perd la couleur jaune de l'oxyde et devient blanc par suite de la formation du salicylate de mercure.

Si le mélange de l'acide avec l'oxyde n'était pas bien fait, il se formerait des grumeaux d'oxyde qui se recouvriraient de salicylate et ne seraient plus attaqués.

La proportion d'acide est un peu supérieure à la proportion théorique ; pour l'enlever, on lave le produit, sur filtre, à l'eau chaude, jusqu'à ce que le liquide filtré ne présente plus de réaction acide. On sèche à une douce chaleur.

Propriétés. — Le salicylate de mercure est en masse poreuse blanche, amorphe, insoluble dans l'eau, rendue soluble dans l'eau par l'addition de quelques gouttes de lessive de soude. Cette solution donne un précipité gommeux par l'acide chlorhydrique.

Le salicylate de mercure contient 59,16 °/₀ de mercure et sa formule est $C^{14}H^{4}Hg^{2}O^{6}$.

Tartrates de mercure

L'acide tartrique fournit deux combinaisons avec le mercure. Le tartrate mercurique n'a jamais été utilisé en médecine, et le tartrate mercureux, autrefois employé, n'est plus inscrit au Codex.

Préparation. — Le tartrate mercureux s'obtient en précipitant une solution de tartrate neutre de potasse par une dissolution d'azotate mercureux dans l'eau aiguisée d'acide azotique. Le précipité se produit immédiatement ; on le sèche et on le conserve dans l'obscurité.

Il est important d'employer une dissolution mercurielle aussi peu acide que possible, sans quoi il pourrait se former de la crème de tartre qui resterait mêlée au tartrate de mercure ; c'est aussi pour cette raison qu'il vaut mieux verser la solution mercurielle dans le sel de potasse. On doit aussi éviter toute élévation de température ; car le tartrate mercureux se décompose très facilement sous l'influence de la chaleur.

Propriétés. — C'est un sel incolore, inodore, à saveur métallique, insoluble dans l'eau, soluble dans une solution d'acide tartrique. La lumière même diffuse le décompose très rapidement, et il faut le conserver dans des flacons opaques et noirs.

TOXICOLOGIE

Les composés mercuriels constituent de violents poisons ; on les range dans la classe des poisons corrosifs ou escarrotiques. Les sulfures de mercure seuls ne sont pas toxiques, à cause de leur insolubilité.

Les désordres qu'ils produisent dans l'organisme et surtout leur activité varient beaucoup avec la nature du composé ingéré. Les sels mercuriques agissent rapidement, à cause de leur facile solution ; les composés mercureux, moins solubles, sont aussi moins actifs ; enfin le mercure métallique ne produit ordinairement que des empoisonnements lents.

Nous avons vu dans l'étude de ces sels qu'on n'est pas bien fixé sur la nature du composé absorbé ; mais il paraît être le même, quelle que soit la forme sous laquelle on a administré le mercure, et il est certain aujourd'hui que les chlorures et les matières albuminoïdes jouent un grand rôle dans cette absorption.

Le mercure et ses sels produisent deux sortes d'empoisonnement. L'intoxication lente produite par les vapeurs mercurielles sur les personnes qui manipulent ce métal, et par une médication mercurielle continuée longtemps. On observe dans ce cas la salivation mercurielle, la stomatite, des rougeurs sur la peau, des éruptions vésiculeuses, le tremblement mercuriel et enfin la cachexie.

Le mercure est éliminé principalement par le foie et les reins. La plupart des auteurs affirment que l'élimination est complète au bout de quatre ou cinq jours. C'est donc dans le

foie et les reins, les urines et les fèces que l'on devra rechercher le poison. On le trouve encore dans le cerveau, le cœur, les poumons, la rate, le pancréas, les testicules et les muscles.

Dans l'empoisonnement à marche aiguë, on observe des crachements continuels, une chaleur brûlante à la gorge, des douleurs violentes dans l'estomac et les intestins, nausées, vomissements quelquefois sanguinolents, diarrhée, diminution ou accélération du pouls, rétention d'urine, insensibilité générale et syncopes qui amènent la mort.

On combat l'empoisonnement par l'albumine, qui coagule le sublimé corrosif; mais on doit chasser immédiatement ce précipité par des vomitifs ou des purgatifs. On a proposé l'emploi du sulfure ferreux, récemment précipité, et la limaille de fer ou le fer réduit.

Essai préliminaire. — On a proposé plusieurs procédés pour rechercher le mercure dans les liqueurs contenant le poison. Le meilleur et le plus simple nous paraît être celui imaginé par MM. Bergeret et Mayençon.

On plonge dans le liquide à essayer, après l'avoir acidulé par l'acide chlorhydrique, un clou de fer entouré d'un fil de platine. C'est un couple électrique qui décompose le sel de mercure. On retire au bout de quelque temps, on lave le fil de platine à l'eau distillée et on l'expose aux vapeurs de chlore, qui transforme le mercure en bichlorure. On sèche sans frotter et on touche, avec ce fil, un papier imprégné d'iodure de potassium; il se produit la coloration rouge du biiodure de mercure.

Méthode générale de recherche. — D'après ce que nous avons dit de la facile volatilisation du mercure, il est évident qu'on ne doit jamais employer les procédés de destruction des matières organiques qui nécessitent la déflagration (acide azoti-

que et azotate ou chlorate de potasse) ou la calcination comme avec l'acide sulfurique.

Le meilleur procédé, en ce cas, est celui de Frésénius et Babo, chlorate de potasse et acide chlorhydrique. Schneider prétend qu'une partie du métal transformée en protochlorure de mercure insoluble reste sur le filtre.

Dragendorff s'est assuré que le métal se transforme en bichlorure et que même le protochlorure se dissout dans le mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique.

On fait digérer les matières organiques dans le mélange précédent. Si l'on suppose la présence d'iodure mercurique, il faudra opérer dans un appareil distillatoire, de façon à recueillir les produits volatils qui seront formés de chlore, chlorure d'iode, acide chlorhydrique. On traitera ces produits par la potasse et en évaporant à siccité et calcinant on aura l'iode à l'état d'iodure que l'on caractérise par les réactifs appropriés.

Dans le liquide résultant de la destruction des matières organiques, le mercure se trouve à l'état de chlorure mercurique ou de chlorure double de mercure et de potassium, qui est plus soluble que le sublimé. On peut donc refroidir sans craindre de précipiter le sel mercuriel, et évaporer presque à siccité au bain-marie sans avoir à redouter de perte par la volatilisation.

On traite ce résidu par l'eau distillée, on l'acidifie par un peu d'acide chlorhydrique et on fait passer dans le liquide filtré un courant d'hydrogène sulfuré. Il se produit un précipité blanchâtre qui devient jaune et enfin noir. Ce précipité se forme plus rapidement que celui de sulfure d'arsenic, c'est le sulfure noir de mercure. Cette réaction a permis de trouver du mercure dans une solution renfermant 0,20 de bichlorure de mercure pour 4 litres de liquide.

Riederer purifie ce précipité en le redissolvant dans le mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse ; il

soumet ce liquide à la dialyse, et précipite par l'hydrogène sulfuré le liquide dialysé.

On peut dissoudre dans l'eau régale, filtrer, faire cristalliser le bichlorure et reprendre par l'eau distillée.

Il importe maintenant de doser le mercure.

On peut le doser à l'état métallique, à l'état de chlorure mercureux, ou par des dosages volumétriques.

On peut doser le mercure à l'état de sulfure, comme nous l'avons indiqué ci-dessus.

Dosage à l'état métallique. — Pour l'avoir à l'état métallique, on acidifie la liqueur à titrer par l'acide chlorhydrique, et on ajoute une solution récemment préparée de protochlorure d'étain ; on fait bouillir quelques instants et on laisse refroidir. Le précipité se rassemble au fond du ballon, et se réunit bientôt en globules, que l'on lave d'abord à l'acide chlorhydrique étendu, et ensuite à l'eau distillée, on sèche et on pèse.

Dosage à l'état de protochlorure. — On traite la solution mercurielle, additionnée d'acide chlorhydrique, par un excès d'acide phosphoreux. On laisse reposer 12 heures à froid ou à une température inférieure à 60°. Il se forme du protochlorure de mercure, on le recueille sur un filtre taré, on lave à l'eau chaude, on sèche à 100°, et on pèse.

Dosage volumétrique. —Plusieurs méthodes sont employées ; une des plus faciles à appliquer est celle de Personne, basée sur la formation d'iodomercurate de potassium en solution incolore et qui donne un précipité rouge par un excès de chlorure mercurique. On emploie une solution d'iodure de potassium contenant 33 gr. 20 par litre ; 10 cc. de cette solution correspondent à 0 gr. 10 centigr. de mercure. On peut la doser au moyen d'une solution contenant 13 gr. 55 de chlorure mer-

curique par litre et 30 gr. de chlorure de sodium pour faciliter la solution. La solution à titrer est versée dans 10 cc. de la solution titrée d'iodure de potassium. La quantité de solution nécessaire pour obtenir le précipité contiendra exactement 1 décigramme de mercure.

La meilleure pièce à conviction est le mercure métallique présenté en globule, ou dans un tube capillaire quand on n'en a qu'une petite quantité.

Nous terminerons cette étude par le tableau des caractères des sels de mercure :

Sels mercureux

Hydrogène sulfuré et sulfures doubles	Précipité noir de sulfure mercureux, insoluble dans les sulfures alcalins et les acides étendus. L'acide azotique bouillant le transforme en sulfure mercurique.
Ammoniaque	Précipité gris ou noir.
Carbonate de potasse.	Précipité jaune sale, noircissant par l'ébullition.
Carbonate d'ammoniaque . .	Précipité gris, analogue au précipité ammoniacal.
Acide chlorhydrique et chlorures	Précipité de calomel, noircissant par l'ammoniaque, insoluble dans l'eau et les acides, soluble dans l'eau régale et dans l'eau de chlore. Une ébullition prolongée avec l'acide chlorhydrique ou les chlorures le transforme en une poudre grise de mercure métallique et en bichlorure soluble.
Iodure de potassium.	Précipité vert d'iodure mercureux, transformé en iodure mercurique par un excès, et en mercure métallique.
Phosphate de sodium . . .	Précipité blanc.
Ferrocyanure de potassium. .	Précipité blanc.
Tannin	Précipité jaune.
Acide oxalique.	Précipité blanc.

Sels mercuriques

Hydrogène sulfuré	Précipité noir par un excès, blanc ou jaune tant que le sel mercurique est en excès par suite de la formation de sulfosels.
Sulfures alcalins	Précipité noir de sulfure mercurique, insoluble dans le sulfure ammonique, soluble dans les alcalis fixes.
Potasse et soude	Précipité jaune d'oxyde mercurique anhydre insoluble dans un excès d'alcali.
Ammoniaque	Précipité blanc (ammoniaco-mercurique) soluble dans un excès et dans les sels ammoniacaux.
Carbonate d'ammoniaque . .	Précipité blanc.
Carbonate de potasse. . . .	Précipité rouge.
Iodure de potassium	Précipité rouge soluble dans un excès d'iodure ou dans un grand excès de sel mercurique.
Acide chlorhydrique et chlorures	Ne donnent pas de réaction.
Phosphate sodique et acide oxalique	Précipités blancs.
Ferrocyanure de potassium . .	Précipité blanc, quand la solution n'est pas trop étendue ; le précipité bleuit à l'air par suite de la formation de bleu de Prusse et de cyanure de mercure.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Montpellier le 21 novembre 1889
Le Recteur de l'Académie,
Correspondant de l'Institut :
G. CHANCEL.

VU BON A IMPRIMER:
Montpellier le 20 novembre 1889
Le Directeur :
J.-E. DIACON.

LISTE DES PRÉPARATIONS

Camphre artificiel.
Sulfocyanate de potasse.
Iodure d'étain.
Biiodure de mercure.
Sulfate mercurique.
Précipité jaune.
Teinture d'arnica.
Chlorure de baryum pur.
Ether acétique.